

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010239030 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1995-140285/199519

XRPX Acc No: N95-110335

Measurement sensor for gas compositions - uses adhesion improvement film  
for sensor film covering electrodes on ceramic substrate

Patent Assignee: BOSCH GMBH ROBERT (BOSC )

Inventor: NEUMANN H

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 4333898	A1	19950406	DE 4333898	A	19931005	199519 B
US 5476003	A	19951219	US 94294014	A	19940823	199605
DE 4333898	C2	19960222	DE 4333898	A	19931005	199612

Priority Applications (No Type Date): DE 4333898 A 19931005

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 4333898	A1		4	G01N-027/407	
US 5476003	A		4	G01N-027/407	
DE 4333898	C2		4	G01N-027/407	

Abstract (Basic): DE 4333898 A

The sensor has a ceramic substrate (10) on which electrodes (12) are mounted and which carries a sensor film (11) applied over the electrodes. It has an arrangement for improving the adhesion of the films applied to the substrate. An adhesion improvement film (14) applied to the substrate is at least partially in contact with the electrodes and includes a material of the same type as the material in the sensor film.

The main component of the film consists of the same material as the sensor film. The material of the adhesion improvement film enables a chemical reaction between the substrate and the sensor film. The sensor film and the adhesion improvement film consist at least partially of TiO<sub>2</sub>.

ADVANTAGE - The adhesion improvement film can be made during the silk screen printing process and hence can be better integrated into the manufacturing process for multilayer ceramics.

Dwg.1/3

Abstract (Equivalent): US 5476003 A

A measuring sensor for determining gas compositions, comprising:  
a substrate consisting essentially of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
electrodes disposed on the substrate,  
a sensor layer consisting essentially of TiO<sub>2</sub> disposed above the electrodes, and  
an adhesion-improving layer which consists essentially of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> and which is disposed on the substrate, the adhesion-improving layer being at least partially connected with the electrodes.

Dwg.1/3

Title Terms: MEASURE; SENSE; GAS; COMPOSITION; ADHESIVE; IMPROVE; FILM;  
SENSE; FILM; COVER; ELECTRODE; CERAMIC; SUBSTRATE

Derwent Class: S03

International Patent Class (Main): G01N-027/407

International Patent Class (Additional): H01C-007/115

File Segment: EPI

Manual Codes (EPI/S-X): S03-E03C

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 43 33 898 C 2

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
G 01 N 27/407

21 Aktenzeichen: P 43 33 898.4-52  
22 Anmeldetag: 5. 10. 93  
43 Offenlegungstag: 6. 4. 95  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 22. 2. 96

DE 43 33 898 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:

Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

72 Erfinder:

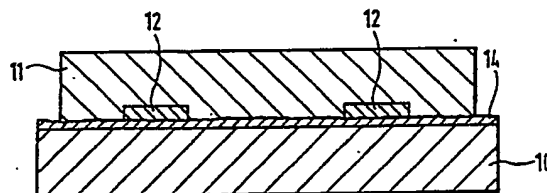
Neumann, Harald, Dipl.-Ing. Dr., 71665 Vaihingen, DE

66 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 29 08 919 C2  
DE 29 23 816 A1  
EP 01 40 340 A

54 Meßfühler zur Erfassung von Gaszusammensetzungen

57 Meßfühler zur Erfassung von Gaszusammensetzungen mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat, auf dem Elektroden aufgebracht sind, einer über die Elektroden gelegten Sensorschicht aus  $\text{TiO}_2$ , sowie mit einer auf dem Substrat aufgetragenen haftverbessernden Schicht, welche zumindest teilweise mit den Elektroden in Verbindung steht, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der haftverbessernden Schicht (14)  $\text{TiO}_2$  enthält, derart, daß sich  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  im wesentlichen an der Grenzfläche zwischen dem Substrat (10) und der haftverbessernden Schicht (14) auszubilden vermag.



DE 43 33 898 C 2

## Beschreibung

## Stand der Technik

Die Erfindung geht aus von einem Meßfühler nach der Gattung des Hauptanspruchs. Derartige Widerstandsmeßfühler sind zum Beispiel bekannt aus der DE-PS 29 08 919, wobei auf einem keramischen Träger Elektroden, eine Halbleiterschicht und eine gasdurchlässige Deckschicht aufgebracht sind. Zur Verbesserung der Haftfestigkeit zwischen der Halbleiterschicht und dem Substrat wurde bereits vorgeschlagen, einen mit dem Substrat fest versinterten, in die Sensorschicht hineinragenden Schichtabschnitt vorzusehen, an welchem sich die Sensorschicht verankert. In diesem Zusammenhang wurde außerdem vorgeschlagen, zur besseren Haftung des Schichtabschnitts und der Elektroden zwischen beiden eine zusätzliche haftverbessernde Schicht anzuordnen, wobei das Material des Schichtabschnitts und/oder der Schicht an die Eigenschaften des Materials des Substrats angepaßt ist.

Aus der EP-A-140 340 ist ferner bekannt, das Substrat eines Meßfühlers mit Keramiktälchen zu bestreuen, die beim Sintern eine innige Verbindung mit dem Substrat eingehen. Durch die fest mit dem Substrat verbundenen Tälchen entsteht eine raue Oberfläche als Haftgrund für die darüberliegende Halbleiterschicht. Das Verfahren bedingt, daß die Keramiktälchen die gesamte Fläche bedecken und dabei sowohl auf dem Substrat als auch auf der Elektrodenoberfläche haften. Dadurch verringert sich die Kontaktfläche zwischen Sensorschicht und Elektroden, wodurch sich der Innenwiderstand des Widerstandsmeßfühlers erhöht.

Aus der DE-OS 29 23 816 ist ein Meßfühler zur Erfassung von Gaszusammensetzungen bekannt, mit auf einem keramischen Substrat angeordneten Elektroden, wobei zwischen Substrat und Elektroden eine Zwischenschicht aus einem porösen, kompatiblen Festelektrolytmaterial angeordnet ist. Die Zwischenschicht aus Festelektrolytmaterial verbessert die Haftung der Elektroden auf dem Substrat. Eine weitere poröse Schutzschicht über die Elektroden und/oder über den Festelektrolyten soll die chemische Kontamination der Funktionsschichten reduzieren.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Meßfühler zu schaffen, bei dem eine Zwischenschicht zwischen der Sensorschicht und dem Substrat neben der haftverbessernden Wirkung zur Stabilität der sensitiven Wirkung der Sensorschicht beitragen soll.

## Vorteile der Erfindung

Der erfindungsgemäße Meßfühler mit den kennzeichnenden Merkmalen des Hauptanspruchs hat den Vorteil, daß die Zwischenschicht zwischen dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat und der  $\text{TiO}_2$ -Sensorschicht sowohl eine haftverbessernde Wirkung besitzt als auch die Stabilität der sensitiven Wirkung der Sensorschicht weitestgehend erhalten bleibt. Eine chemische Reaktion des  $\text{TiO}_2$  der Sensorschicht mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  des Substrats zu  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  würde die sensitive Wirkung der Sensorschicht schwächen. Aufgrund des  $\text{TiO}_2$ -Gehaltes der Zwischenschicht wird der Ort der chemischen Reaktion mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat von der Sensorschicht wegverlegt. Die Reaktion zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  findet somit im wesentlichen an der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der Zwischenschicht statt.

Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des im Hauptanspruch angegebenen Meßfühlersystems möglich. Eine besonders gute Haftung der Elektroden wird erreicht, wenn die Elektroden aus einem Cermet-Material bestehen und wenn die Sinteraktivität der Keramik des Cermet-Materials an das Material der haftverbessernden Schicht angepaßt ist. Beste Eigenschaften werden erzielt, wenn als Keramik des Cermet-Materials das Material der haftverbessernden Schicht eingesetzt wird. Die Haftverbesserung kann durch die Ausbildung von Poren an der Oberfläche der haftverbessernden Schicht weiter gesteigert werden.

## Zeichnung

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigt

Fig. 1 einen Querschnitt durch den erfindungsgemäßen Meßfühler gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel,

Fig. 2 einen Querschnitt durch den erfindungsgemäßen Meßfühler gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel und

Fig. 3 einen Querschnitt durch den erfindungsgemäßen Meßfühler gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel.

## Ausführungsbeispiele

Fig. 1 zeigt den Querschnitt durch das Schichtsystem eines Widerstandsmeßfühlers mit einem Substrat 10 aus beispielsweise Aluminiumoxid mit mehr als 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Das Substrat 10 kann dabei sowohl im vorgesinterten als auch im fertig gesinterten Zustand eingesetzt werden. Auf dem Substrat ist eine haftverbessernde Schicht 14 aufgebracht. Auf der haftverbessernden Schicht 14 sind zwei nebeneinander verlaufende Elektroden 12 angeordnet. Über die Elektroden 12 ist eine Sensorschicht 11 aus einem halbleitenden Metalloxid, beispielsweise aus Titanoxid gelegt. Der Widerstandsmeßfühler ist ferner üblicherweise mit einem nicht dargestellten Heizer ausgeführt. Auf die Beschreibung eines solchen Heizers wird verzichtet, da dieser hinlänglich bekannt ist.

Die haftverbessernde Schicht 14 besteht im vorliegenden Ausführungsbeispiel aus dem Material der Sensorschicht 11, das heißt, aus Titanoxid. Durch die Verwendung des artgleichen Materials in bezug auf die Sensorschicht 11 bildet sich an der Grenzfläche zwischen der haftverbessernden Schicht 14 und dem Substrat 10 bei der vorliegenden Materialwahl Aluminiumtitanat aus. Würde die haftverbessernde Schicht 14 in ihren Materialeigenschaften nicht der Sensorschicht 11, sondern dem Substrat 10 angepaßt sein, käme es zur Ausbildung des Aluminiumtitanats an der Grenzfläche zwischen der haftverbessernden Schicht 14 und der Sensorschicht 11. Dies würde zur Beeinträchtigung der Elektroden führen. Die Bildung des Aluminiumtitanats schreitet mit zunehmender Alterung des Widerstandsmeßfühlers fort, so daß mit zunehmender Betriebsdauer es zu einer immer stärkeren Beeinträchtigung der Sensorfunktion kommt. Dies bedeutet schließlich, daß die Empfindlichkeit des Widerstandsmeßfühlers mit der Betriebsdauer abnimmt und schließlich instabil wird.

Ein weiteres geeignetes Material für die haftverbessernde Schicht 14 ist beispielsweise Aluminiumtitanat ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ). Dieses Material entspricht dem Ergebnis der

chemischen Reaktion, welche ansonsten zwischen dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat und der  $\text{TiO}_2$ -Sensorschicht zur Bildung von  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  führen würde.

Eine weitere Ausführungsform besteht darin, daß der Druckpaste der haftverbessernden Schicht 14 ein Porenbildner zugesetzt wird, welcher beim Sintern entweicht und sich dadurch zumindest eine poröse Oberfläche auf der haftverbessernden Schicht 14 ausbildet. Porenbildner sind im Stand der Technik hinlänglich bekannt.

Zur Herstellung des Widerstandsmeßfühlers wird auf das vorgesinterte oder fertig gesinterte Substrat 10 beispielsweise in Siebdrucktechnik die haftverbessernde Schicht 14 aufgedruckt. Nach einem Trocknungsschritt werden auf die haftverbessernde Schicht 14 die beiden Elektroden 12 und gegebenenfalls die nicht dargestellten Elektrodenleiterbahnen mittels einer Druckpaste aufgebracht. Danach wird über die Elektroden 12 die Sensorschicht 11 gedruckt. Ferner kann über der Sensorschicht 11 eine im vorliegenden Ausführungsbeispiel nicht gezeichnete poröse Schutzschicht angeordnet werden. Die Druckschritte für die Elektroden 12, die Sensorschicht 11 sowie die ggf. aufgebrachte poröse Schutzschicht werden ebenfalls in Siebdrucktechnik ausgeführt. Anschließend wird das Schichtsystem bei einer Temperatur von 1200°C bis 1600°C, vorzugsweise bei 1400°C gesintert.

Es ist aber genauso denkbar, das Schichtsystem nicht wie beschrieben in einem Co-Sinterprozeß herzustellen, sondern bereits nach dem Aufbringen der haftverbessernden Schicht 14 und den Elektroden 12 ein erstes Sintern durchzuführen. Auf die bereits gesinterte haftverbessernde Schicht 14 wird dann die Sensorschicht 11 aufgebracht, die in einem zweiten Sinterprozeß mit dem Substrat 10 und der gesinterten haftverbessernden Schicht 14 zusammengesintert werden.

Fig. 2 zeigt ein zweites Ausführungsbeispiel, bei dem die einzelnen Schichten analog dem bereits beschriebenen Ausführungsbeispiel hergestellt sind. Zusätzlich ist bei diesem Ausführungsbeispiel zwischen den beiden Elektroden 12 ein in die Sensorschicht 11 hineinragender Schichtabschnitt 13 vorgesehen. Der Schichtabschnitt 13 dient zur weiteren Haftverbesserung der Sensorschicht 11 auf der haftverbessernden Schicht 14. Der Schichtabschnitt 13 besteht zweckmäßigerweise aus dem gleichen Material wie die haftverbessernde Schicht 14 und kann zusammen mit der haftverbessernden Schicht 14 einzeln gesintert werden oder, wie ebenfalls bereits beschrieben, mit dem gesamten Schichtsystem co-gesintert werden.

Es ist ferner eine Ausführungsform denkbar, bei der sich die haftverbessernde Schicht 14 lediglich auf den Bereich der Elektroden 12 beschränkt. Dadurch wird insbesondere für die Elektroden 12 eine Haftverbesserung mit dem Substrat 10 erreicht. Für einen Widerstandsmeßfühler mit hoher Stabilität ist die Haftung der Elektroden besonders wichtig. Eine Elektrodenablösung vom Substrat 10 würde schließlich zu erhöhten und/oder mit zunehmender Betriebsdauer zu sich ändernden Übergangswiderständen führen.

Ein drittes Ausführungsbeispiel geht aus Fig. 3 hervor, bei dem die haftverbessernde Schicht 14 und die Elektroden 12 auf dem Substrat 10 angeordnet sind. An den Seitenflächen steht die Schicht 14 mit den Seitenflächen der Elektroden 12 in Verbindung. Die gute Haftung der Sensorschicht 11 zwischen den Elektroden 12 ist ausreichend für einen guten Haftverbund des Schichtsystems.

1. Meßfühler zur Erfassung von Gaszusammensetzungen mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat, auf dem Elektroden aufgebracht sind, einer über die Elektroden gelegten Sensorschicht aus  $\text{TiO}_2$ , sowie mit einer auf dem Substrat aufgetragenen haftverbessernden Schicht, welche zumindest teilweise mit den Elektroden in Verbindung steht, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der haftverbessernden Schicht (14)  $\text{TiO}_2$  enthält, derart, daß sich  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  im wesentlichen an der Grenzfläche zwischen dem Substrat (10) und der haftverbessernden Schicht (14) auszubilden vermag.

2. Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (14) aus  $\text{TiO}_2$  besteht.

3. Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (14) aus  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  besteht.

4. Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (14) zumindest zwischen den Elektroden (12) und dem Substrat (10) angeordnet ist.

5. Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Schicht (14) ein in die darüberliegende Sensorschicht (11) hineinragender Schichtabschnitt (13) vorgesehen ist.

6. Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (14) auf dem Substrat (10) zwischen den Elektroden (12) angeordnet ist.

7. Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die haftverbessernde Schicht (14) zumindest eine poröse Oberfläche aufweist.

8. Meßfühler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden (12) aus einem Cermet-Material bestehen und daß die Keramik des Cermet-Materials zumindest artgleich in bezug auf das Material der Schicht (14) ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

